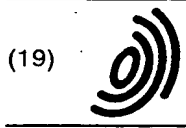


(3)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 1 085 017 A1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
21.03.2001 Patentblatt 2001/12

(51) Int. Cl.⁷: C07D 301/12

(21) Anmeldenummer: 00118709.5

(22) Anmeldetag: 30.08.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder:
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft
60287 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder: Thiele, Georg, Dr.
63450 Hanau (DE)

(30) Priorität: 18.09.1999 DE 19944839

(54) **Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden durch Epoxidierung von olefinischen Verbindungen mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Titansilikalits als Katalysator.

Erfindungsgemäß wird eine Base direkt oder im Gemisch mit einem oder mehreren Einsatzstoffen unter pH-Kontrolle in den Epoxidierungsreaktor eingetragen, wobei im Reaktionsgemisch oder in dem Base enthaltenden Einsatzstoff ein pH-Wert im Bereich von 4 bis 9.5, insbesondere 5 bis 9.5, eingestellt und aufrechterhalten wird. Bevorzugt wird eine wässrig-organische Wasserstoffperoxidlösung mit einem pH-Wert im Bereich von 8 bis 9 eingesetzt und die Epoxidierung an einem Festbettreaktor durchgeführt.

EP 1 085 017 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden durch Epoxidierung von olefinischen Verbindungen mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Titansilikalits als Katalysator.

Stand der Technik

[0002] Aus der EP-B 0 100 118 ist bekannt, dass sich Olefine mit Wasserstoffperoxid epoxidieren und in Gegenwart von Alkoholen in situ zu Glykolethern umsetzen lassen, wenn als Katalysator ein titanhaltiger Zeolith, allgemein als Titansilikalit bezeichnet, eingesetzt wird. Im Hinblick auf die Herstellung von Epoxiden sind die sauren Eigenschaften dieses Katalysators nachteilig, weil ein Teil des gebildeten Epoxids bereits während der Reaktion unter säurekatalysierter Ringöffnung zum Diol oder in Anwesenheit eines Alkohols als Lösungsmittel zu Diolethern weiterreagiert.

[0003] Aus der EP 0 230 949 ist bekannt, dass sich die Epoxid-Ringöffnungsreaktion teilweise unterdrücken läßt, wenn der Katalysator vor und/oder während der Epoxidierungsreaktion mit einem Neutralisierungsmittel neutralisiert wird. In der Patentschrift werden als Neutralisierungsmittel starke Basen wie NaOH und KOH und schwache Basen wie Ammoniak, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat sowie Alkalicarboxylate genannt. Dieses Dokument vermittelt zwar eine Lehre zur Behandlung des Katalysators mit einer Base vor der Epoxidierung, jedoch gibt es keine Anregung, wie der Katalysator während der Epoxidierung neutralisiert werden soll.

[0004] M.G. Clerici, P. Ingallina beschreiben in J. Catal. 140 (1993) 71-83 das gattungsgemäße Verfahren sowie den Einfluss von Säuren, Basen und Salzen auf die katalytische Wirksamkeit des Titansilikalit-Katalysators. Hiernach ist bekannt, dass die Wirkung eines Neutralisierungsmittels auf die katalytischen Eigenschaften stark von der Menge des Neutralisierungsmittels abhängt. Während die Verwendung einer kleinen Menge des Neutralisierungsmittels zu einer Steigerung der Selektivität führt, erfolgt bei zu großer Menge eine Hemmung der katalytischen Aktivität für die Epoxidierung bis hin zur vollständigen Blockierung der Aktivität des Katalysators. Es ist ferner bekannt, dass im Reaktionsmedium anwesende Säuren die Reaktionsgeschwindigkeit steigern können. Aus H. Gao, G. Lu, J. Suo, S. Li, Appl. Catal. A 138 (1996) 27-38 ist bekannt, dass diese nachteilige Wirkung des Neutralisierungsmittels schon bei geringen Konzentrationen auftritt und daß Konzentrationen an NaOH bzw. KOH von weniger als 600 ppm bereits zu einem starken Verlust an katalytischer Aktivität führen kann.

[0005] Das bekannte Verfahren zur Epoxidierung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid und einem Titansilikalitkatalysator unter Zusatz von basischen Substanzen hat den Nachteil, dass bisher keine Möglichkeit bekannt ist, im Einzelfall die für die gewünschte selektivitätsverbessernde und gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit nicht oder nur mäßig mindernde Wirkung erforderliche Menge an Neutralisierungsmittel im voraus zu bestimmen. Für die praktische Ausführung der Reaktion hat dies den Nachteil, dass bei der Verwendung eines Neutralisierungsmittels bereits eine geringe Änderung der Qualität der Einsatzstoffe und/oder der Eigenschaften des Katalysators zu einer starken und nicht vorhersehbaren Änderung der Aktivität des Katalysators während der Epoxidierung führen kann. Die zuvor genannten Dokumente geben keine Anregung, wie die Menge der dem System zuzusetzenden Base in engen Grenzen kontrolliert werden kann.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein gattungsgemäßes Verfahren aufzuzeigen, womit sich die aufgezeigten Nachteile des vorbekannten Verfahrens überwinden lassen. Das Verfahren sollte sich im diskontinuierlichen und insbesondere im kontinuierlichen Betrieb realisieren lassen. Die Erfindung sollte es auch ermöglichen, das Verfahren so durchzuführen, dass bei möglichst hoher Steigerung der Selektivität sich der Umsatz in voraus bestimmbarer Weise verändert.

Gegenstand der Erfindung

[0007] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass sich die Aufgabe dadurch lösen läßt, dass die Zugabe der verwendeten Base zu einem Epoxidationsreaktor pH-überwacht erfolgt und die Menge der Base so gewählt wird, dass für das eingesetzte Wasserstoffperoxid oder die eingesetzte Mischung aus Wasserstoffperoxid mit einem oder mehreren Lösungsmitteln ein konstanter, durch einen oder mehrere Testversuche vorherbestimmter pH-Wert resultiert.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines Epoxids, umfassend Epoxidierung einer olefinischen Verbindung mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Titansilikalitkatalysators, wobei eine Wasserstoffperoxid enthaltende Lösung und die olefinische Verbindung als Einsatzstoffe periodisch oder kontinuierlich in einen Epoxidierungsreaktor eingetragen werden und im Verfahren zusätzlich eine Base eingesetzt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Base unter pH-Kontrolle direkt oder im Gemisch mit einem oder mehreren der Einsatzstoffe in den Epoxidierungsreaktor einträgt, die pH-Kontrolle im Reaktionsgemisch oder in dem/den die Base enthaltenden Gemisch/en mit einem Einsatzstoff durchführt und einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 9,5 einstellt und im wesentlichen konstant hält. Da der pH-Wert im Reaktionsgemisch maßgeblich die Selektivität und den Umsatz beeinflusst, wird der optimale pH-Wert zuvor durch einen oder mehrere bei unterschiedlichen pH-Werten unter Einsatz gleicher Einsatz-

stoffe durchgeführte Epoxidations-Testversuche mit anschließender Bestimmung der Selektivität und des Umsatzes ermittelt. Durch die Wahl eines geeigneten, konstanten pH-Werts läßt sich die Epoxidselektivität in der Epoxidierung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid mit einem Titansilicalitkatalysator in reproduzierbarer Weise verbessern, während gleichzeitig die Aktivität des Katalysators nur wenig und in reproduzierbarer Weise abnimmt. Bei der Einstellung eines konstanten pH-Werts wirken sich Schwankungen in der Qualität der Einsatzstoffe oder der Zusammensetzung des Katalysators weniger stark auf den Reaktionsverlauf aus als bei der Zugabe einer konstanten Menge des Neutralisierungsmittels.

[0009] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Base einer wässrigen oder wässrig-organischen Wasserstoffperoxidlösung zugesetzt und der optimale, aus Vorversuchen, etwa einer pH-abhängigen Testreihe ermittelte pH-Wert in der so erhaltenen Lösung eingestellt und konstant gehalten; im Falle der wässrigen Wasserstoffperoxidlösung liegt der optimale pH-Wert im Bereich von 4 bis 6,5 und im Falle einer organisch-wässrigen Wasserstoffperoxidlösung mit mindestens 50 Gew.-% eines organischen wasserlöslichen Lösungsmittels im Bereich von 5 bis 9,5, wobei sich der pH-Wert auf eine Messung mittels einer Glaselektrode bezieht. Bevorzugt wird eine Einstab-Meßkette aus einer Glaselektrode mit integrierter Ag/AgCl-Vergleichselektrode verwendet.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Epoxidierung von aliphatischen, cycloaliphatischen und aliphatisch-aromatischen olefinischen Verbindungen. Bevorzugt werden Olefine mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen eingesetzt, besonders bevorzugt Propen und 1-Buten. Die olefinische Verbindung kann eine oder mehrere funktionelle Gruppen enthalten, wie z.B. Hydroxyl, Halogen, Alkoxy oder Carbalkoxy. Allylchlorid und Allylalkohol lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahren gut epoxidieren.

[0011] Das Wasserstoffperoxid wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in Form einer wässrigen Lösung mit einem Wasserstoffperoxidgehalt von 1 bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-% eingesetzt. Das Wasserstoffperoxid kann in Form der im Handel erhältlichen, stabilisierten Lösungen eingesetzt werden. Ebenso geeignet sind nicht stabilisierte, wässrige Wasserstoffperoxidlösungen, wie sie bei dem Anthrachinonverfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid erhalten werden. Alternativ hierzu kann Wasserstoffperoxid auch als organisch-wässrige Lösung oder organische Lösung eingesetzt werden. Bevorzugt wird dem Epoxidationsreaktor eine mit einer Base versetzte und pH-kontrollierte wässrige oder wässrig-organische Wasserstoffperoxidlösung zugesetzt.

[0012] Als Katalysator eignen sich insbesondere kristalline, titanhaltige Zeolithe der Zusammensetzung $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ mit x von 0,001 bis 0,05 und einer MFI- bzw. MEL-Kristallstruktur, bekannt als Titansilicalit-1 und Titansilicalit-2. Der Titansilicalitkatalysator kann als Pulver oder als verformter Katalysator in Form von Granulaten, Extrudaten oder Formkörpern eingesetzt werden. Zur Formgebung kann der Katalysator 1 bis 99 % eines Bindemittels oder Trägermaterials enthalten, wobei alle Bindemittel und Trägermaterialien geeignet sind, die unter den zur Epoxidierung angewandten Reaktionsbedingungen nicht mit Wasserstoffperoxid oder dem Epoxid reagieren. Bevorzugt werden Granulate entsprechend EP-A 0 893 158 oder Extrudate mit einem Durchmesser von 1 bis 5 mm eingesetzt.

[0013] Als Lösungsmittel geeignet sind alle Lösungsmittel, die unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht oder nur in geringem Maß durch Wasserstoffperoxid oxidiert werden und sich mit mehr als 10 Gew.-% in Wasser lösen. Bevorzugt werden Lösungsmittel, die mit Wasser unbegrenzt mischbar sind. Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol oder tert-Butanol; Glykole wie z.B. Ethylenglykol, 1,2-Propandiol oder 1,3-Propandiol; cyclische Ether wie z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan oder Propylenoxid; Glykolether wie z.B. Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonobutylether oder die Propylenglykolmonomethylether und Ketone wie z.B. Aceton oder 2-Butanon. Bevorzugt wird Methanol als Lösungsmittel zugesetzt.

[0014] Als Basen können für das erfindungsgemäße Verfahren alle Stoffe eingesetzt werden, durch deren Zusatz der pH-Wert auf den erforderlichen Wert angehoben werden kann. Geeignete Basen sind Alkalimetallhydroxide, Ammoniak, Alkalimetallcarbonate, Ammoniumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonate, Ammoniumhydrogencarbonat und Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Carbonsäuren. Ebenfalls geeignet sind Alkalimetall- und Ammoniumsalze von mehrbasigen Mineralsäuren wie z.B. Phosphorsäure und Pyrophosphorsäure. Bevorzugt werden wässrige Lösungen der Base eingesetzt, besonders bevorzugt wässrige Lösungen von NaOH, LiOH oder Ammoniak. Gemäß einer weiteren Alternative handelt es sich bei der zur pH-Einstellung verwendeten Base um ein Puffergemisch, wie Borax/HCl, Borax/NaOH, $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$.

[0015] Für die Einstellung des pH-Werts eignen sich alle physikalischen Größen und Meßverfahren, die einen vom pH-Wert in reproduzierbarer Weise abhängigen und sich mit dem pH-Wert verändernden Meßwert liefern. Bevorzugt wird eine potentiometrische Messung mit einer Glaselektrode eingesetzt, die ein pH-abhängiges Potential aufweist. Geeignet sind handelsübliche pH-Meßgeräte, bei denen das Potential direkt auf einer Skala in pH-Einheiten angezeigt wird und Elektroden, die bei den wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen bzw. deren Mischungen mit dem Lösungsmittel ein stabiles und reproduzierbares Potential liefern. Durch den Gehalt an Wasserstoffperoxid und gegebenenfalls Lösungsmittel tritt an der Glaselektrode neben dem pH-abhängigen Potential zusätzlich ein Konzentrationspotential auf. Der mit einem handelsüblichen pH-Gerät gemessene pH-Wert weicht deshalb um einen konstanten Betrag vom tatsächlichen pH-Wert, d.h. dem dekadischen Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration, ab, wobei der Betrag in

reproduzierbarer Weise vom Mischungsverhältnis von Wasser, Wasserstoffperoxid und gegebenenfalls Lösungsmittel abhängt. Für wässrige Wasserstoffperoxidlösungen ist diese Abweichung der pH-Messung mit einer Glaselektrode gegenüber dem tatsächlichen pH-Wert aus J. R. Kolczynski, E. M. Roth, E. S. Shanley, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 531-533 bekannt.

5 **[0016]** Der für die Erzielung des erfindungsgemäßen Vorteils einzustellende pH-Wert hängt von der Zusammensetzung der Mischung aus Wasserstoffperoxid, Wasser und optional Lösungsmittel ab und läßt sich, wie die Beispiele belegen, in einfacher Weise durch eine Versuchsreihe bestimmen, bei der der pH-Wert variiert wird. Bei einer pH-Messung mit Glaselektrode wird der erfindungsgemäße Effekt bei Zugabe der Base zu einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung mit einem Gehalt zwischen 30 und 50 Gew.-% in der Regel erreicht, wenn der pH-Wert um 1 bis 4 pH-Einheiten angehoben wird und der vom Meßgerät angezeigte pH-Wert nach Zugabe der Base zwischen 4 und 6.5 liegt. In gleicher Weise wird der erfindungsgemäße Effekt bei Zugabe der Base zu einer Mischung aus wässrigem Wasserstoffperoxid und Methanol in der Regel erreicht, wenn der pH-Wert um 1 bis 6 pH-Einheiten angehoben wird und der vom Meßgerät angezeigte pH-Wert nach Zugabe der Base zwischen 5 und 9.5 liegt.

10 **[0017]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur Epoxidierung von Olefinen wird bei einer Temperatur von -10 bis 100 °C, vorzugsweise bei 20 bis 70 °C durchgeführt. Das Olefin wird vorzugsweise im Überschuß zu Wasserstoffperoxid eingesetzt um einen weitgehenden Wasserstoffperoxidumsatz zu erreichen, wobei das molare Verhältnis von Olefin zu Wasserstoffperoxid gleich/größer 1 ist und vorzugsweise im Bereich von 1.1 bis 10 liegt. Bei Zusatz eines organischen Lösungsmittels wird die Lösungsmittelmenge vorzugsweise so gewählt, daß in der Reaktionsmischung nur eine flüssige Phase vorliegt. Bevorzugt wird das Lösungsmittel in einem Gewichtsverhältnis von 1 bis 20 relativ zur eingesetzten Wasserstoffperoxidmenge zugesetzt.

20 **[0018]** Die eingesetzte Katalysatormenge kann in weiten Grenzen variiert werden und wird vorzugsweise so gewählt, dass unter den angewandten Reaktionsbedingungen innerhalb von 1 min bis 5 h ein Wasserstoffperoxidumsatz um 90 %, vorzugsweise mehr als 95 % erreicht wird.

25 **[0019]** Wird ein Olefin umgesetzt, dessen Siedepunkt bei Normaldruck unterhalb der gewählten Reaktionstemperatur liegt, dann wird die Reaktion bevorzugt unter Druck und unter einer Atmosphäre durchgeführt, die im wesentlichen aus dem dampfförmigen Olefin besteht; ein Olefin-Partialdruck im Bereich von 0.1 bis 1 MPa ist geeignet. Der Druck wird dabei besonders bevorzugt zwischen 50 und 100 % des Sättigungsdampfdrucks des Olefins bei der Reaktionstemperatur gewählt.

30 **[0020]** In einer Ausführungsform der Erfindung wird der Katalysator während der Epoxidierungsreaktion in der Reaktionsmischung suspendiert. In diesem Fall kann die pH-Einstellung des Wasserstoffperoxids bzw. der Mischung aus Wasserstoffperoxid und Lösungsmittel wahlweise vor oder nach der Zugabe des Katalysators erfolgen. Wenn die Epoxidierungsreaktion in einem durchmischten Reaktor, z.B. einem Rührkessel oder einem Schlaufenreaktor durchgeführt wird, kann die pH-Messung wahlweise auch im Reaktor erfolgen und die Base zur Einstellung des pH-Werts direkt zur Reaktionsmischung gegeben werden.

35 **[0021]** In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Katalysator in Form einer Schüttung oder Packung in einem Rohrreaktor eingesetzt und die Mischung aus Wasserstoffperoxid, Olefin und optional Lösungsmittel über diese Packung geleitet. Bei unter den Reaktionsbedingungen gasförmigen Olefinen wird vorzugsweise zusätzlich noch gasförmiges Olefin und gegebenenfalls zusätzlich ein inertes Gas eingespeist, wobei das gasförmige Olefin oder Olefin-Gas-Gemisch bevorzugt im Gegenstrom zur flüssigen Mischung geführt wird. Das gasförmige Olefin oder Olefin-Gas-Gemisch wird dabei bevorzugt von unten nach oben durch den Reaktor geführt, so dass es in Form von Blasen in der entgegenströmenden Lösung dispergiert wird. Die Menge des Gasstroms wird dabei so gewählt, dass am Ende des Reaktors nicht umgesetztes, gasförmiges Olefin oder bei vollständigem Umsatz das Inertgas entnommen wird und mit diesem Gasstrom der durch Zersetzung von Wasserstoffperoxid im Reaktor gebildete molekulare Sauerstoff aus dem Reaktor ausgetragen wird.

45 **[0022]** Wenn der Katalysator in Form einer Schüttung oder Packung eingesetzt wird, kann er außerdem vor Beginn der Epoxidierungsreaktion konditioniert werden, indem Wasser, optional in Mischung mit einem Lösungsmittel und/oder Wasserstoffperoxid, durch Zusatz einer Base auf einen konstanten pH-Wert eingestellt und über den Katalysator geleitet wird.

50 **[0023]** Die zuvor genannte Blasenfahrweise eignet sich sowohl für die erfindungsgemäße Epoxidierung unter pH-Kontrolle als auch für andere gattungsgemäße Verfahren, etwa solchen, in welchen der Katalysator neutralisiert wird oder in welchen selektivitätsmindernde saure Funktionen des Katalysators durch chemische Umsetzung neutralisiert sind.

55 **[0024]** Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine kontinuierliche Betriebsweise, ohne dass die Selektivität und Ausbeute (H_2O_2 -Umsatz) durch Qualitätsschwankungen in den Einsatzstoffen negativ beeinflusst werden. Durch die erfindungsgemäße pH-kontrollierte separate Zudosierung einer Base während der Epoxidation erübrigt sich eine Behandlung des Katalysators vor oder während der Epoxidation.

Beispiele

[0025] Für alle Beispiele wird als Katalysator ein Titansilikalit-Granulat verwendet, das nach dem in der EP 0 893 158, Beispiel 3 beschriebenen Verfahren hergestellt wurde. Die angegebenen Propylenoxidselektivitäten (PO-Selektivität) wurden als das Verhältnis der Konzentration von Propylenoxid zur Summe der Konzentrationen der Produkte Propylenoxid, 1-Methoxypropanol, 2-Methoxypropanol und 1,2-Propandiol berechnet.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

[0026] In einem thermostatisierten Laborautoklav mit Begasungsrührer werden 300 g Methanol bei 60 °C unter Propylenatmosphäre vorgelegt und bei 5 bar Überdruck mit Propylen gesättigt. Dann wird unter Rühren eine Mischung aus 518 g 50.7 Gew.-% Wasserstoffperoxid (destilliert), 2586 g Methanol, 125 g MTBE (tert-Butylmethylether), 253 g Wasser und 10 g Titansilikalit mit einer Rate von 290 g/h zudosiert. Gleichzeitig wird über ein Ventil so viel Reaktionsmischung entnommen, daß das Gewicht des Reaktorinhalts konstant blieb. Während der Dosierung wird über einen Druckregler Propylen nachdosiert, um den Druck im Reaktor konstant zu halten. In regelmäßigen Abständen wird in der entnommenen Reaktionsmischung der Wasserstoffperoxidgehalt durch Redox titration und der Gehalt an Propylenoxid, 1-Methoxy-2-propanol, 2-Methoxy-1-propanol und 1,2-Propandiol durch GC bestimmt. Nach 4 h wird ein stationärer Betriebszustand erreicht. Tabelle 1 zeigt den Wasserstoffperoxidumsatz und die Propylenoxidselektivität im stationären Betriebszustand.

[0027] Für das eingesetzte Wasserstoffperoxid wurde mit einer Einstabmeßkette aus Glaselektrode und integrierter Ag/AgCl-Vergleichselektrode ein pH-Wert von 2.8 gemessen. Korrigiert um das Konzentrationspotential für 50.7 Gew.-% Wasserstoffperoxid ergibt sich ein tatsächlicher pH-Wert von 4.6.

Beispiele 2 bis 5

[0028] Beispiel 1 wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß das eingesetzte Wasserstoffperoxid durch Zugabe von 1 N Natronlauge auf den in Tabelle 1 angeführten pH-Wert eingestellt wird, wobei der pH-Wert mit einer Einstabmeßkette aus Glaselektrode und integrierter Ag/AgCl-Vergleichselektrode gemessen wird. Nach 4.5 h wird ein stationärer Betriebszustand mit dem Wasserstoffperoxidumsatz und der Propylenoxidselektivität aus Tabelle 1 erreicht.

Tabelle 1

Beispiel	pH des H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ -Umsatz	PO-Selektivität
1	2.8	71.0 %	54.9 %
2	4.0	71.4 %	60.7 %
3	4.5	69.5 %	77.1 %
4	4.75	65.3 %	85.2 %
5	5.0	35.3 %	94.2 %

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

[0029] Beispiel 1 wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß dem eingesetzten Wasserstoffperoxid soviel Natriumnitrat zugesetzt wird, daß es die gleiche Natriumkonzentration aufweist wie das in Beispiel 4 eingesetzt, mit Natronlauge auf pH 4.75 eingestellte Wasserstoffperoxid. Nach 4.5 h wird ein stationärer Betriebszustand mit einem Wasserstoffperoxidumsatz von 69.6 % und einer Propylenoxidselektivität von 68.0 % erreicht.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

[0030] Beispiel 1 wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß ein anderer Titansilikalkatalysator verwendet wird, die Reaktionstemperatur 65°C beträgt und eine Mischung aus 708 g 43.1 Gew.-% Wasserstoffperoxid (Rohprodukt aus dem Anthrachinonverfahren), 1743 g Methanol, 51 g MTBE und 35 g Titansilikalit mit einer Rate von 200 g/h zudosiert wird. Nach 4.5 h wird ein stationärer Betriebszustand erreicht. Tabelle 2 zeigt den Wasserstoffperoxidumsatz und die Propylenoxidselektivität im stationären Betriebszustand.

Beispiele 8 bis 11

[0031] Beispiel 7 wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß das eingesetzte Wasserstoffperoxid durch Zugabe von 25 Gew.-% wäßrigem Ammoniak auf den in Tabelle 2 angeführten pH-Wert eingestellt wird, wobei der pH-Wert mit einer Einstabmeßkette aus Glaselektrode und integrierter Ag/AgCl-Vergleichselektrode gemessen wird. Nach 4 bis 5.5 h wird ein stationärer Betriebszustand mit dem Wasserstoffperoxidumsatz und der Propylenoxidselektivität aus Tabelle 2 erreicht.

Tabelle 2

Beispiel	pH des H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ -Umsatz	PO-Selektivität
7	2.42	58.5 %	66.8 %
8	5.15	53.2 %	88.5 %
9	5.35	50.5 %	92.1 %
10	5.55	41.2 %	92.2 %
11	5.75	27.1 %	92.7 %

Beispiele 12 bis 15

[0032] Beispiel 7 wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß die eingesetzte Mischung aus Wasserstoffperoxid, Methanol und MTBE vor Zugabe des Katalysators durch Zusatz von 25 Gew.-% wäßrigem Ammoniak auf den in Tabelle 3 angeführten pH-Wert eingestellt wird, wobei der pH-Wert mit einer Einstabmeßkette aus Glaselektrode und integrierter Ag/AgCl-Vergleichselektrode gemessen wird. Nach 4 bis 5.5 h wird ein stationärer Betriebszustand mit dem Wasserstoffperoxidumsatz und der Propylenoxidselektivität aus Tabelle 3 erreicht.

Tabelle 3

Beispiel	pH der H ₂ O ₂ /MeOH-Mischung	H ₂ O ₂ -Umsatz	PO-Selektivität
7	4.39	58.5 %	66.8 %
12	5.46	58.3 %	78.4 %
13	6.81	58.9 %	80.6 %
14	7.22	57.1 %	81.7 %
15	7.69	56.3 %	86.7 %
8	8.12	53.2 %	88.5 %
10	8.23	41.2 %	92.2 %
11	8.66	27.1 %	92.7 %

Beispiele 16 bis 19

[0033] In einem thermostatisierten Rohrreaktor werden 65.7 g Titansilicalitkatalysator in Form von Extrudaten mit 2 mm Durchmesser vorgelegt. Eine Mischung aus 278 g 42.9 Gew.-% Wasserstoffperoxid, 6672 g Methanol und 51 g MTBE wird mit 25 Gew.-% wäßrigem Ammoniak auf den in Tabelle 4 angeführten pH-Wert eingestellt und anschließend bei 3 bar Überdruck und 45°C mit Propen gesättigt. Diese Mischung wird anschließend bei 39°C mit einer Rate von 900 g/h über den Katalysator geleitet. In regelmäßigen Abständen wird in der austretenden Reaktionsmischung der Wasserstoffperoxidgehalt durch Redox titration und der Gehalt an Propylenoxid, 1-Methoxy-2-propanol, 2-Methoxy-1-propanol und 1,2-Propandiol durch GC bestimmt. Nach 8 h Betrieb werden der in Tabelle 4 angeführte Wasserstoffperoxidumsatz und Propylenoxidselektivität erreicht.

Tabelle 4

Beispiel	pH der H ₂ O ₂ /MeOH-Mischung	H ₂ O ₂ -Umsatz	PO-Selektivität
16	5.5	94.9 %	62.3 %
17	8.5	74.3 %	78.6 %
18	8.7	65.9 %	86.6 %
19	8.9	56.1 %	92.4 %

Beispiel 20 (Vergleichsbeispiel)

[0034] In einem thermostatisierten Rohrreaktor werden 68.0 g Titansilikalkatalysator in Form von Extrudaten mit 2 mm Durchmesser vorgelegt. Bei 50 °C wird am unteren Ende des Reaktors eine Mischung aus 1334 g 42.9 Gew.-% Wasserstoffperoxid, 6600 g Methanol und 67 g MTBE mit einer Rate von 600 g/h eingespeist. Gleichzeitig werden am unteren Ende des Reaktors 200 g/h gasförmiges Propen zugegeben. Am oberen Ende des Reaktors wird die flüssige Reaktionsmischung und soviel nicht umgesetztes, gasförmiges Propen entnommen, daß ein Überdruck von 15 bar gehalten wird. Von der entnommenen Reaktionsmischung wird in regelmäßigen Abständen der Wasserstoffperoxidgehalt durch Redoxtitration und der Gehalt an Propylenoxid, 1-Methoxy-2-propanol, 2-Methoxy-1-propanol und 1,2-Propanediol durch GC bestimmt. Nach 8 h Betrieb wird der in Tabelle 5 angeführte Wasserstoffperoxidumsatz und Propylenoxidselektivität erreicht.

Beispiele 21 bis 23

[0035] Beispiel 20 wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß die eingesetzte Mischung aus Wasserstoffperoxid, Methanol und MTBE durch Zusatz von 25 Gew.-% wäßrigem Ammoniak auf den in Tabelle 5 angeführten pH-Wert eingestellt wird, wobei der pH-Wert mit einer Einstabmeßkette aus Glaselektrode und integrierter Ag/AgCl-Vergleichselektrode gemessen wird. Nach 8 h Betrieb werden der in Tabelle 5 angeführte Wasserstoffperoxidumsatz und Propylenoxidselektivität erreicht.

Tabelle 5

Beispiel	pH der H ₂ O ₂ /MeOH-Mischung	H ₂ O ₂ -Umsatz	PO-Selektivität
20	4.8	96.9 %	81.7 %
21	8.0	96.5 %	87.2 %
22	8.5	93.5 %	94.8 %
23	9.0	90.0 %	94.6 %

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung eines Epoxids, umfassend Epoxidierung einer olefinischen Verbindung mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Titansilikalkatalysators, wobei eine Wasserstoffperoxid enthaltende Lösung und die olefinische Verbindung als Einsatzstoffe periodisch oder kontinuierlich in einen Epoxidierungsreaktor eingetragen werden und im Verfahren zusätzlich eine Base eingesetzt wird, dadurch gekennzeichnet,

dass man die Base unter pH-Kontrolle direkt oder im Gemisch mit einem oder mehreren der Einsatzstoffe in den Epoxidierungsreaktor einträgt, die pH-Kontrolle im Reaktionsgemisch oder in dem/den die Base enthaltenden Gemisch/en mit einem Einsatzstoff durchführt und einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 9.5 einstellt und im wesentlichen konstant hält.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

dass man die Base einer wässrigen oder wässrigorganischen Wasserstoffperoxidlösung zusetzt und den pH-Wert in der so erhaltenen Lösung einstellt und konstant hält, wobei im Falle der wässrigen Wasserstoffperoxidlösung der pH-Wert im Bereich von 4 bis 6.5 und im Falle einer organisch-wässrigen Wasserstoffperoxidlösung mit mindestens 50 Gew.-% eines organischen wasserlöslichen Lösungsmittels der pH-Wert im Bereich von 5 bis 9.5 liegt, wobei sich der pH-Wert auf eine Messung mittels einer Glaselektrode bezieht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,

dass man die Epoxidierung in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels aus der Reihe niederer Alkohole oder/und Ether durchführt, wobei das Gewichtsverhältnis von Wasserstoffperoxid zu organischem Lösungsmittel im Bereich von 1 zu 1 bis 1 zu 20 liegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet.

dass man zur pH-Werteinstellung eine Base aus der Reihe der Alkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate, Alkaliphosphate, Alkalicarboxylate und Ammoniak verwendet, wobei die Base per se oder als wässrige Lösung eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,

dass man die Epoxidierung in einem mit Titansilikat-Katalysator befüllten Festbettreaktor durchführt, wobei die olefinische Verbindung und eine zwecks pH-Einstellung und Aufrechterhaltung zuvor mit einer Base versetzte wässrige oder wässrig-organische Wasserstoffperoxidlösung im Gleich- oder Gegenstrom durch den Reaktor geleitet werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,

dass man Propen bei einem Molverhältnis von Propen zu Wasserstoffperoxid im Bereich von gleich/größer 1 bis 10 epoxidiert, wobei die Epoxidierung in Gegenwart von Methanol bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 70 °C und einem Propendruck im Bereich von 0.1 bis 1.0 MPa erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet,

dass man eine unter Reaktionsbedingungen gasförmige olefinische Verbindung epoxidiert, indem der Festbettreaktor als Blasensäule betrieben wird, wobei die olefinische Verbindung in der entgegenströmenden Lösung dispergiert wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 11 8709

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (InCL.7)
X	EP 0 795 537 A (ENICHEM SPA) 17. September 1997 (1997-09-17) * das ganze Dokument *	1-7	C07D301/12
X,D	EP 0 230 949 A (ENIRICERCH SPA ; ENICHEM SINTESI (IT)) 5. August 1987 (1987-08-05) siehe Seite 2, Zeilen 25-30 und Seite 4, Zeilen 10-23	1-7	
X,D	CLERICI M G ET AL: "EPOXIDATION OF LOWER OLEFINS WITH HYDROGEN PEROXIDE AND TITANIUM SILICALITE" JOURNAL OF CATALYSIS, US, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, Bd. 140, Nr. 1, 1. März 1993 (1993-03-01), Seiten 71-83, XP000562771 ISSN: 0021-9517 siehe Seite 77n80 und	1-7	
X	US 5 412 122 A (SAXTON ROBERT J ET AL) 2. Mai 1995 (1995-05-02) * Spalte 8, Zeile 34 - Zeile 55 *	1-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (InCL.7)
D,A	EP 0 100 118 A (ANIC SPA) 8. Februar 1984 (1984-02-08) * Seite 5, Zeile 9 - Zeile 12 *	1-7	C07D
P,X	WO 99 48882 A (CATINAT JEAN PIERRE ; SOLVAY (BE); STREBELLE MICHEL (BE)) 30. September 1999 (1999-09-30) * das ganze Dokument *	1-7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 30. November 2000	Prüfer Steendijk, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03 82 (P4C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 8709

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-11-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0795537	A	17-09-1997	IT	MI960476 A	12-09-1997
EP 0230949	A	05-08-1987	IT	1190605 B	16-02-1988
			IT	1190606 B	16-02-1988
			AT	78475 T	15-08-1992
			DE	3780476 A	27-08-1992
			DE	3780476 T	17-12-1992
			ES	2033693 T	01-04-1993
			GR	3005253 T	24-05-1993
			JP	2118264 C	06-12-1996
			JP	8016105 B	21-02-1996
			JP	62185081 A	13-08-1987
			US	4824976 A	25-04-1989
			US	4937216 A	26-06-1990
US 5412122	A	02-05-1995	KEINE		
EP 0100118	A	08-02-1984	IT	1152296 B	31-12-1986
			AT	15883 T	15-10-1985
			CA	1194039 A	24-09-1985
			DE	3360931 D	07-11-1985
			DK	341383 A	29-01-1984
			JP	1663734 C	19-05-1992
			JP	3021533 B	22-03-1991
			JP	59042334 A	08-03-1984
			NO	832719 A,B,	30-01-1984
			US	4476327 A	09-10-1984
WO 9948882	A	30-09-1999	BE	1011851 A	01-02-2000
			AU	3035999 A	18-10-1999

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82